

EUROPEAN PATENT OFFICE

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 04363894
PUBLICATION DATE : 16-12-92

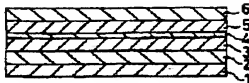
APPLICATION DATE : 03-09-91
APPLICATION NUMBER : 03222794

APPLICANT : SANYO ELECTRIC CO LTD;

INVENTOR : HAMADA YUJI;

INT.CL. : H05B 33/22 C09K 11/06 G09F 9/30
H05B 33/14

TITLE : ELECTROLUMINESCENCE ELEMENT



ABSTRACT. : PURPOSE: To provide a long-life electroluminescence element luminescent in all colors by using a material of short fluorescence duration, capable of excellent film forming, in an organic electron transport layer.

CONSTITUTION: In an organic electron transport layer 5 of an electroluminescence element having organic three-layer element structure or organic two-layer element structure, an oxadiazole compound having plural number of oxadiazole rings is used.

COPYRIGHT: (C)1992,JPO&Japio

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平4-363894

(43) 公開日 平成4年(1992)12月16日

(51) Int.Cl. ⁴	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 5 B 33/22		8815-3K		
C 0 9 K 11/06		Z 6917-4H		
G 0 9 F 9/30	3 6 5 H	7926-5G		
H 0 5 B 33/14		8815-3K		

審査請求 未請求 請求項の数10(全 11 頁)

(21) 出願番号	特願平3-222794	(71) 出願人	000086747 株式会社リコー 東京都大田区中馬込1丁目3番6号
(22) 出願日	平成3年(1991)9月3日	(71) 出願人	000081889 三洋電機株式会社 大阪府守口市京阪本通2丁目18番地
(31) 優先権主張番号	特願平3-32906	(72) 発明者	斎藤 省吾 福岡県福岡市中央区薬院4-1-18-176
(32) 優先日	平3(1991)2月27日	(72) 発明者	鶴井 哲夫 福岡県春日市虹葉ヶ丘東8-66
(33) 優先権主張国	日本 (J P)	(74) 代理人	井理士 中島 可朗

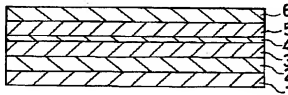
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電界発光素子

(57) 【要約】

【目的】 ケイ光が短く且つ成膜性の優れた材料を有機電子輸送層に用いることによって、全ての色を発光させることができ且つ長寿命な電界発光素子を提供することを目的としている。

【構成】 有機3層素子構造或いは有機2層素子構造を有する電界発光素子の有機電子輸送層5に、複数のオキサジアソール型を有するオキサジアソール系化合物を用いる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 ホール注入電極と電子注入電極との間に、有機ホール輸送層と、有機発光層と、有機電子輸送層とがホール注入電極側から順に形成された有機3層素子構造、或いはホール注入電極と電子注入電極との間に、有機発光層と、有機電子輸送層とがホール注入電極側から順に形成された有機2層素子構造を有する電界発光素子において、前記有機電子輸送層には、複数のオキサジアゾール環を有するオキサジアゾール系化合物が用いられていることを特徴とする電界発光素子。

【請求項2】 前記複数のオキサジアゾール環を有するオキサジアゾール系化合物が、オキサジアゾール環の間にベンゼン環を一つ有する化合物であることを特徴とする請求項1記載の電界発光素子。

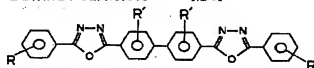
【請求項3】 前記複数のオキサジアゾール環を有するオキサジアゾール系化合物が、オキサジアゾール環の間にベンゼン環を二つ有する化合物であることを特徴とする請求項1記載の電界発光素子。

【請求項4】 前記複数のオキサジアゾール環を有するオキサジアゾール系化合物が、オキサジアゾール環の間にアルキル環を有する化合物であることを特徴とする請求項1記載の電界発光素子。

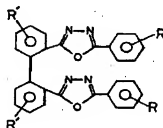
【請求項5】 前記複数のオキサジアゾール環の数が2であり、ベンゼン環のオルト位（1，2位）、メタ位（1，3位）、パラ位（1，4位）がオキサジアゾール環によって置換されていることを特徴とする請求項2記載の電界発光素子。

【請求項6】 前記2か所をオキサジアゾール環によって置換されたベンゼン環が、更にもう1か所オキサジアゾール環によって置換されていることを特徴とする請求項5記載の電界発光素子。

【請求項7】 前記複数のオキサジアゾール環の数が3であり、ベンゼン環の1，3，5位がオキサジアゾール環によって置換されていることを特徴とする請求項2記載の電界発光素子。



(化5)



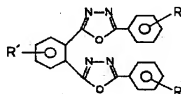
* 載の電界発光素子。

【請求項8】 前記複数のオキサジアゾール環の数が2であり、前記2個のベンゼン環からなるビフェニル基の4，4'位又は、2，2'位がオキサジアゾール環によって置換されていることを特徴とする請求項3記載の電界発光素子。

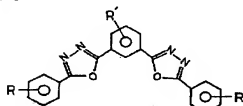
【請求項9】 前記複数のオキサジアゾール環の数が2であり、前記アルキル環の炭素数が1～6であることを特徴とする請求項4記載の電界発光素子。

【請求項10】 前記オキサジアゾール系化合物は、下記化1～14に示す群から選択されることを特徴とする請求項1記載の電界発光素子。

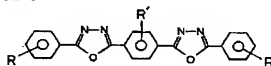
【化1】



【化2】



【化3】

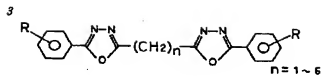


【化4】

40 【化6】

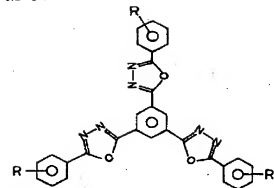
(3)

特開平4-363894

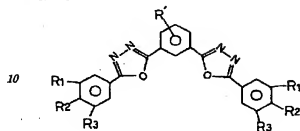
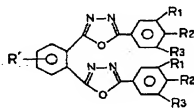


【化7】

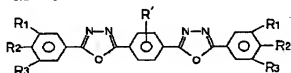
* 【化9】



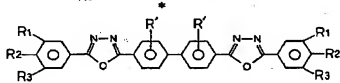
【化8】



【化10】

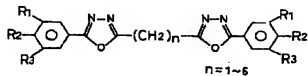
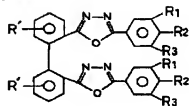


20 【化11】

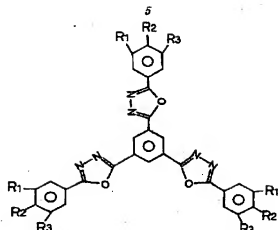


【化12】

30 【化13】



【化14】



尚、上記 R, R₁, R₂, R₃ は、H, CH₃, C₂H₅, C₃H₇, (CH₃)₂, C, OCH₃, OC₂H₅, NH₂, N(CH₃)₂, N(C₂H₅)₂, CN, フェニル (下記化15に示す)、及びシクロヘキシル (下記化16に示す) かなる群から選択される。上記 R' は、H, CH₃, C₂H₅, OCH₃, OC₂H₅, H₂, N(C₂H₅)₂、及びオキシアゾール環から成る群から選択される。

【化15】



【化16】



【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は電界発光素子に関し、特に、有機電子輸送層に新規な有機材料を用いた有機電界発光素子 (有機EL素子) に関する。

【0002】

【従来の技術】 近年、情報機器の多様化に伴って、C/Rより低消費電力で空間占有容積が少ない平面表示素子のニーズが高まっている。このような平面表示素子としては、液晶、プラズマディスプレイ等があるが、特に最近では、発光型で表示が鮮明なEL素子が注目されている。

【0003】 ここで、上記EL素子は構成する材料により、無機EL素子と有機EL素子とに大別することができる。無機EL素子は既に実用化されている。しかしながら、上記無機ELの駆動方式は、高電圧の印加によって加速された電子が、発光中心を衝突励起して発光させるという所謂衝突励起型発光であるため、高電圧で駆動する必要がある。このため、周辺機器の高コスト化を招来するという課題を有していた。これに対し、上記有機EL素子は、電極から注入された電荷が発光体中で再結合

して発光するという所謂注入型発光であるため、低電圧で駆動することができる。しかも、有機化合物の分子構造を変更することによって任意の発光色を容易に得ることができるという利点もある。したがって、有機EL素子は、これからの表示素子として、非常に有望である。

【0004】 ここで、有機EL素子は、一般に、2層構造 [ホール注入電極と電子注入電極との間に、ホール輸送層と、発光層とが形成された構造 (S-H-A構造)、またはホール注入電極と電子注入電極との間に、発光層と、電子輸送層とが形成された構造 (S-H-B構造)] 成いは3層構造 [ホール注入電極と電子注入電極との間に、ホール輸送層と、発光層と、電子輸送層とが形成された構造] のような素子構造を有している。上記ホール注入電極としては、金やITOのような仕事関数の大きな電極材料を用い、上記電子注入電極としては、Mgのような仕事関数の小さな電極材料を用いる。また、上記ホール輸送層、発光層、電子輸送層には有機材料が用いられ、ホール輸送層はp型の性質、電子輸送層はn型の性質を有する材料が用いられる。上記発光層は、上記S-H-A構造ではn型の性質、S-H-B構造ではp型の性質、D-H構造では中性に近い性質を有する材料が用いられる。いずれにしてもホール注入電極から注入されたホールと電子注入電極から注入された電子が発光層とホール (又は、電子) 輸送層の界面、及び発光層内で再結合して発光するという原理である。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 ところで、上記有機EL素子における有機材料の選択は、その発光効率及び耐久性等、諸特性に大きな影響を与える。この場合、p型を示す物質は多数の材料が提案されているが、n型を示す物質は余り提案されていない。例えば、n型を示す物質としては、t-Bu-PBD2-(4'-tert-Butylphenyl)-5-(4'-biphenyl)-1,3,4-oxadiazoleや、ペリレン誘導体等しか知られていない。

【0006】 しかしながら、前者では、製膜性が悪いため、EL素子の耐久性を悪化させる。一方、後者では、ケイ光波長が600~800nm前後であるため電子輸送層としての使用が制限される。これは、発光層のケイ光波長より電子輸送層のケイ光波長の方が長いと、発光層で生じた励起子が電子輸送層に移動して消失してしまうという理由による。

【0007】 このように優れた電子輸送材料がないために、有機EL素子の作製に支障をきたすという課題を有していた。本発明はかかる現状に鑑みてなされたものであり、優れた電子輸送材料を有する電界発光素子を提供することを目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】 本発明は、上記目的を達成するために、請求項1の発明は、ホール注入電極と、

電子注入電極と、これら両電極間に設けられた有機発光層とを有する電界発光素子において、前記有機発光層には、複数のオキシジアゾール環を有するオキシジアゾール系化合物が用いられていることを特徴とする。

【0009】請求項2の発明は、請求項1記載の電界発光素子において、複数のオキシジアゾール環を有するオキシジアゾール系化合物が、オキシジアゾール環の間にベンゼン環を一つ有する化合物であることを特徴とする。請求項3の発明は、請求項1記載の電界発光素子において、複数のオキシジアゾール環を有するオキシジアゾール系化合物が、オキシジアゾール環の間にベンゼン環を二つ有する化合物であることを特徴とする。

【0010】請求項4の発明は、請求項1記載の電界発光素子において、複数のオキシジアゾール環を有するオキシジアゾール系化合物が、オキシジアゾール環の間にアルキル環を有する化合物であることを特徴とする。請求項5の発明は、請求項2記載の電界発光素子において、複数のオキシジアゾール環の数が2であり、ベンゼン環のオルト位(1, 2位)、メタ位(1, 3位)、パラ位(1, 4位)がオキシジアゾール環によって置換されていることを特徴とする。

【0011】請求項6の発明は、請求項5記載の電界発光素子において、前記2か所をオキシジアゾール環によって置換されたベンゼン環が、更にもう1か所オキシジアゾール環によって置換されていることを特徴とする。請求項7の発明は、請求項2記載の電界発光素子において、複数のオキシジアゾール環の数が3であり、ベンゼン環の1, 3, 5位がオキシジアゾール環によって置換されていることを特徴とする。

【0012】請求項8の発明は、請求項3記載の電界発光素子において、複数のオキシジアゾール環の数が2であり、前記2個のベンゼン環からなるビフェニル基の4, 4'位又は、2, 2'位がオキシジアゾール環によって置換されていることを特徴とする。請求項9の発明は、請求項3記載の電界発光素子において、複数のオキ

シジアゾール環の数が2であり、前記アルキル環の炭素数が1~6であることを特徴とする。

【0013】請求項10の発明は、請求項1記載の電界発光素子において、オキシジアゾール系化合物が、前記1~14に示す群から選択されることを特徴とする。尚、上記R₁, R₂, R₃は、H, CH₃, C₂H₅, C₃H₇, (CH₃)₂, C, OCH₃, OC₂H₅, NH₂, N(CH₃)₂, N(C₂H₅)₂, CN, フェニル(前記15に示す)及ビシクロヘキシル(前記16に示す)からなる群から選択される。

【0014】上記R^{*}は、H, CH₃, C₂H₅, OC₂H₅, OC₂H₉, N(CH₃)₂及びオキシジアゾール環から成る群から選択される。

【0015】

【作用】前記複数のオキシジアゾール環を有するオキシジアゾール系化合物は、実験より、製膜性が優れていることが確認された。したがって、上記オキシジアゾール系化合物を有機電子輸送層に用いた電界発光素子は、長期間保存成いは作動させた場合であっても結晶が析出するようなことがない。この結果、電界発光素子の長寿命化を図ることができる。

【0016】また、前記オキシジアゾール系化合物のケイ光は370~510nm(紫外~青色領域)であって、非常に短い。したがって、発光層に、青色~赤色の全ての発光材料を用いた場合であっても、励起エネルギーが発光層から有機電子輸送層に移動するようなことがなく、励起子が発光層内に閉じ込めることが可能となる。

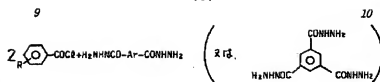
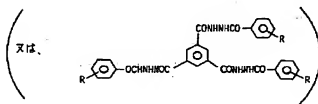
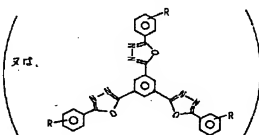
【0017】ここで、上記オキシジアゾール系化合物は、一般に、下記化17或いは化18に示すような方法で合成する。尚、反応時間については、各々の化合物により異なっている。

【0018】

【化17】

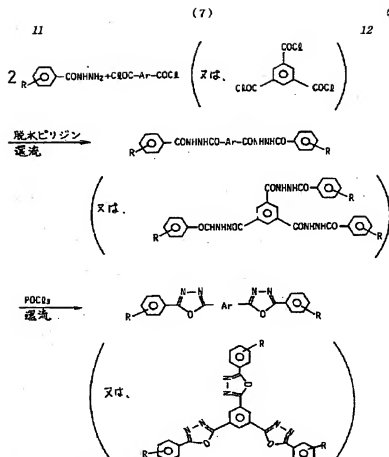
(6)

特開平4-363894

脱水ビリジン
逐流POCls
逐流

[0019]

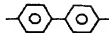
[化18]



【0020】但し、上記Arは、下記化19～化24から成る群から選択される。

【0021】

【化19】



【0022】

【化20】



【0023】

【化21】



【0024】

【化22】



【0025】

【化23】



【0026】

【化24】



【0027】

【実施例】

(第1実施例) 本発明の実施例を、図1に基づいて、以下に説明する。

【実施例】 図1は本発明の第1実施例に係る電界発光素子の断面図であり、ガラス基板1上には、インジウムスズ酸化物(ITO)から成るホール注入電極(陽極)2と、ジアミン(下記化25に示す)から成る有機ホール輸送層3(厚み:600Å)と、1,1,4,4-テトラフエニル-1,3-ブタジエン(下記化26に示す)から成る有機発光層4(厚み:100Å)と、オキサジアゾール(下記化27に示す)から成る有機電子輸送層5(厚み:300Å)と、MgとAgとが10:1の比率で混合された電子注入電極(陰極)6(厚み:2000Å)

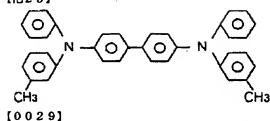
(8)

14

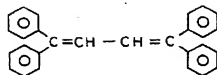
13
とが、順に形成されている。

【0028】

【化25】

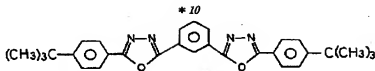


*【化26】



【0030】

【化27】



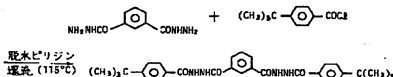
※に示すように、オキサジアゾールの前駆体の合成、オキサジアゾールの合成という工程を経て作成した。1. オキサジアゾールの前駆体の合成先ず、3つフラスコ(容量:500ml)にIsophthalic Dihydrazideを12.37g(63.7mmol)装填し、さらに脱水ピリジン100mlを入れる。次に、上記口部に冷却管を装着してフラスコ内にN₂ガスを導入し、フラスコ内をN₂雰囲気として、ピリジンを還流させる。この状態で、滴下ロートより4-tert-Butylbenzoyl chloride 24.37g(125.7mmol)を30分かけて滴下させる。滴下終了後、10時間還流を続ける。反応が終了したら、蒸留により、ピリジンを反応系より除去する。反応物はよく水洗し、真空デシケータ中で真空乾燥を行う。これにより、オキサジアゾール前駆体を作成される。上記反応を下記化28に示す。

30

【0033】

【化28】

【0032】ところで、上記オキサジアゾールは、以下※



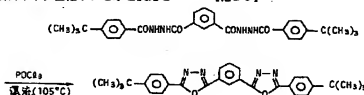
【0034】2. オキサジアゾールの合成

3つフラスコ(容量:500ml)に上記オキサジアゾール前駆体10gを入れ、さらにオキシ塩化リン(POCI₃)100mlを入れる。次に、上記口部に冷却管を装着して、オキシ塩化リンを7時間還流させる。反応終了後、オキシ塩化リンを蒸留により反応系外へ除去する。反応系に残った残留オキシ塩化リンを水と反応さ

せながら、反応物をよく水洗する。反応物は、真空デシケータ中で真空乾燥させる。これにより、オキサジアゾールが合成される。尚、このオキサジアゾールは、昇華精製により精製を行う。この場合の精製収率は30%であった。上記反応を下記化29に示す。

【0035】

【化29】



15

【0036】尚、上記オキサジアゾールの元素分析を行ったので、その結果を下記に示す。尚、括弧内は理論値である。

H: 6.35% (6.32%)

C: 75.37% (75.29%)

N: 11.63% (11.71%)

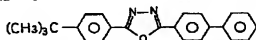
また、融点は242℃であった。

【0037】上記のようにして作製した有機電界発光素子を、以下(A)素子と称する。

(比較例)有機電子輸送層5の材料としてtBu-PBD(下記化30に示す)を用いる他は、上記第1実施例の電界発光素子と同様の構造である。尚、有機電子輸送層5の厚みは、300Åである。

【0038】

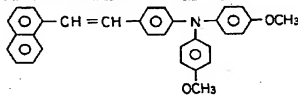
【化30】



【0039】上記のようにして作製した有機電界発光素子を、以下(X)素子と称する。

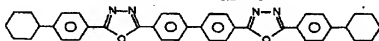
(実験)上記本発明の(A)素子と比較例の(X)素子とのホール注入電極2側にプラスのバイアスを印加したところ、共に波長460nmをピークとする青色のEL発光を得ることができた。

【0040】また、(A)素子は、駆動電圧10V、電流密度100mA/cm²という条件下で、700cd/m²の輝度が認められた。一方、(X)素子は、駆動電圧12V、電流密度100mA/cm²という条件下で、500cd/m²の輝度が認められた。このように、上記2つの実験においては、本発明の(A)素子と比較例の(X)素子とでは、大差ないことが確認でき*



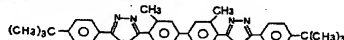
【0046】

【化32】



【0047】上記のようにして作製した有機電界発光素子を、以下(B)素子と称する。

(実施例2)有機電子輸送層5の材料として、下記化33~化35に示される化合物を用いる以外は、上記第2素子



【0049】

50

【化34】

*た。

【0041】そこで、(A)素子と(X)素子とを真空下で保存した。その結果、(A)素子では2日間経過した後、上記と同様の条件で電圧を印加したところ、上記と同様の発光特性を示し、保存後も安定していることが確認された。これに対して、(X)素子では、12時間経過した後、上記と同様の条件で電圧を印加したところ、発光は見られなかった。そこで、(X)素子の表面を顕微鏡で観察すると、微結晶が数多く析出し、素子が破壊されていることが確認された。これにより、発光しなかったものと考えられる。

【0042】このように、本発明の(A)素子と比較例の(X)素子に比べて、保存後の特性が向上していることがわかる。

(第2実施例)

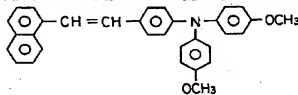
(実施例1)本発明の一実施例を図2に基づいて、以下に説明する。

【0043】上記第1実施例の実施例と同様に、ガラス基板1上に作成されたホール注入電極2上には、ホール輸送性を有し発光材料であるトリフェニルアミン誘導体(下記化31に示す)から成る有機発光層4(厚み:500Å)と、オキサジアゾール(下記化32に示す)から成る有機電子輸送層5(厚み:500Å)とが順に形成されている。また、有機電子輸送層5上には、上記第1実施例と同様の構造の電子注入電極6(厚み:2000Å)が形成されている。

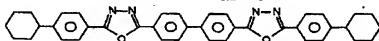
【0044】尚、上記有機発光層4等は上記第1実施例の実施例に示す条件と同様の条件で照看することにより作成した。

【0045】

【化31】



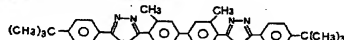
【化32】

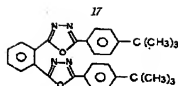


※実施例の実施例1と同様に有機電界発光素子を作製した。

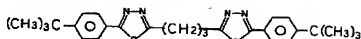
【0048】

【化33】





* [0050]
[化35]



【0051】上記のように作製した有機電界発光素子を、以下 (C) 素子、(D) 素子、(E) 素子と称する。

【実験】上記 (B) 素子、(C) 素子、(D) 素子、(E) 素子について発光ピーク波長、輝度、を測定した。EL発光は、それぞれの素子のホール注入電極2側をプラスのバイアスに印加し波長を求めた。

【0052】その結果、(B) 素子は500nm、(C) 素子は505nm、(D) 素子は508nm、(E) 素子は503nmをピークとする緑色のEL発光を得ることができた。又、輝度については以下のような結果となった。

(B) 素子は駆動電圧13V、電流密度100mA/cm²の条件下で、1000cd/m²の輝度が確認できた。

【0053】(C) 素子は駆動電圧15V、電流密度150mA/cm²の条件下で、1100cd/m²の輝度が確認できた。

(D) 素子は駆動電圧14V、電流密度130mA/cm²の条件下で、800cd/m²の輝度が確認できた。

(E) 素子は駆動電圧15V、電流密度100mA/cm²の条件下で、600cd/m²の輝度が確認できた。

【0054】したがって、本発明の電子輸送材料を用いると2層構造の電界発光素子においても良好な発光が得られることが確認された。尚、上記実施例では、オキサジアゾール環の間にアルキル鎖を有する化合物について

炭素数が3の化合物のみ結果が記述されているが、他に炭素数が1～6についても同様の好結果が得られる。ただし、炭素数が7以上になると化合物の合成上の問題や、電界発光素子を作成する上で真空蒸着を行う際に、化合物が飛びにくいといった問題が生じる。

【0055】

【発明の効果】以上説明したように本発明によれば、複数のオキサジアゾール環を有するオキサジアゾール系化合物は製膜性が優れているので、これを有機電子輸送層に用いた電界発光素子の長寿命化を図ることができる。また、オキサジアゾール系化合物のケイ光は370～510nm (紫外～青色領域) であって、非常に短い。したがって、発光層には、青色～赤色の全ての発光材料を用いることが可能になり、全ての色を発光させることができるといった優れた効果を奏する。

【図面の簡単な説明】

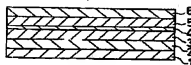
【図1】本発明の第1実施例に係る有機電界発光素子の断面図である。

【図2】本発明の第2実施例に係る有機電界発光素子の断面図である。

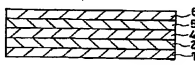
【符号の説明】

- 1 ガラス基板
- 2 ホール注入電極
- 3 有機ホール輸送層
- 4 有機発光層
- 5 有機電子輸送層
- 6 電子注入電極

【図1】



【図2】



【手続補正書】

【提出日】平成4年1月27日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0008

【補正方法】変更

【補正内容】

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明は、上記目的を達成するために、請求項1の発明は、ホール注入電極と電

子注入電極との間に、有機ホール輸送層と、有機発光層と、有機電子輸送層とがホール注入電極側から順に形成された有機3層素子構造、或いはホール注入電極と電子注入電極との間に、有機発光層と、有機電子輸送層とがホール注入電極側から順に形成された有機2層素子構造を有する電界発光素子において、前記有機電子輸送層には、複数のオキサジアゾール環を有するオキサジアゾール系化合物が用いられていることを特徴とする。

フロントページの続き

(72)発明者 安達 千波矢
東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内

(72)発明者 浜田 祐次
守口市京阪本通2丁目18番地 三洋電機株式会社内